

DERWENT-ACC-NO: 1993-317697

DERWENT-WEEK: 200044

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Heat-resistant thermosetting resin compsn. for mouldings, electronics, etc. - contg. polyether-imide resin derived from bisphenol=A, maleimide and methallyl-phenol or methallyl-substd. bisphenol

PATENT-ASSIGNEE: TOA GOSEI CHEM IND LTD[TOAG]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0069844 (February 19, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05230368 A	September 7, 1993	N/A	006	C08L 079/08
JP 3082176 B2	August 28, 2000	N/A	006	C08L 079/08

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 05230368A	N/A	1992JP-0069844	February 19, 1992
JP 3082176B2	N/A	1992JP-0069844	February 19, 1992
JP 3082176B2	Previous Publ.	JP 5230368	N/A

INT-CL (IPC): C08K005/13, C08L079/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05230368A

BASIC-ABSTRACT:

The thermosetting resin compsn. comprises (a) maleimide; (b) methallyl phenol cpd. of formula (I) and/or (II); and (c) polyether imide having a number average molecular wt. of 3,000 - 50,000 of formula (III). In formulae, X= gp. (a), (b) or -C(CH₂)₂- R₁ and R₂ = H, alkyl or aloxy.; n = at least 1.

USE/ADVANTAGE - The thermosetting resin compsn. is used in heat-resistant mouldings, electrical, or electronic materials, including printed circuit

boards, or composite materials. The resulting heated and moulded cured substances have good heat resistance, mechanical strength, and toughness.

DERWENT-CLASS: A26 A85 L03

CPI-CODES: A05-H; A05-J01; A08-D; A08-D04; A12-E01; L03-A; L03-H04E1; L03-J;

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

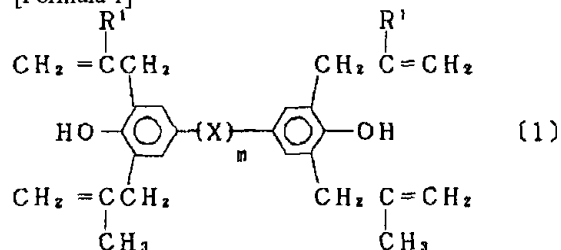
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The metallyl phenolic compound expressed with the following structure expression [1].

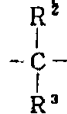
[Formula 1]



The inside of [formula and X are S, SO₂, and O. [Formula 2]



or . [Formula 3]



They may be hydrogen, an alkyl group, a phenyl group, a trifluoromethyl machine, or a TORIKURORO methyl group, and even if (R₂ differs from R₃ mutually, they may be the same. It is), m is 0 or 1, and it is R₁. They are hydrogen or a methyl group.]

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-230368

(43)公開日 平成5年(1993)9月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 79/08	L R B	9285-4 J		
C 0 8 K 5/13	K K W	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-69844	(71)出願人	000003034 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22)出願日	平成4年(1992)2月19日	(72)発明者	武井 正雄 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内
		(72)発明者	鷺見 章 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東 亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所 内
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 熱成形が容易な樹脂組成物であり、その硬化物は高い耐熱性を有すると共に優れた機械的強度を有する熱硬化性樹脂組成物を提供する。

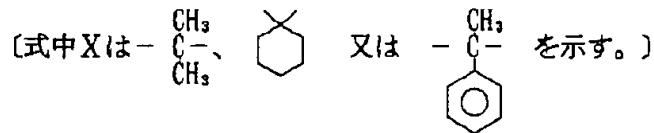
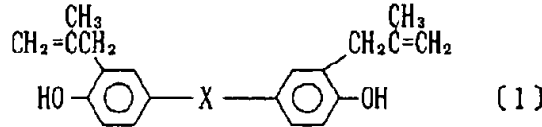
【構成】 マレイミド類(a)、メタリルフェノール化合物(b)及び3,000~50,000の数平均分子量を有するポリエーテルイミド(c)からなる熱硬化性樹脂組成物。

1

2

【特許請求の範囲】

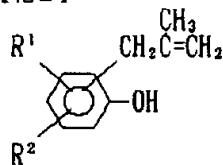
【請求項1】マレイミド類(a)、下記一般式〔1〕で表されるメタリルフェノール化合物及び／又は下記一般式〔2〕で表されるメタリルフェノール化合物(b)及*



*び下記一般式〔3〕で表され、3,000~50,000の数平均分子量を有するポリエーテルイミド(c)からなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

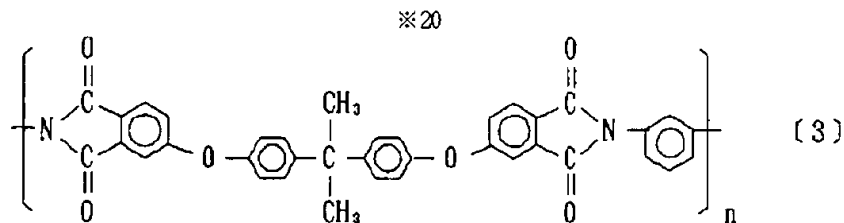
【化1】

【化2】



※〔式中R¹及びR²は水素原子、アルキル基又はアルコキシ基を示す。〕

【化3】



(上式におけるnは正数である。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規な熱硬化性樹脂組成物に関するものであり、詳しくはその硬化物が耐熱性、機械的強度及び強靱性に優れた性質を有するため、特に耐熱性成形品、プリント配線基板等の電気・電子材料、複合材料等の原料としてに有用である。

【0002】

【従来の技術】近年、電気・電子材料、航空宇宙材料においては、高耐熱性、高機械的強度及び強靱性を有する材料が要望されており、このような要望に答える高耐熱性材料として、ビスマレイミド樹脂が開発された。しかしながら、ビスマレイミドを単独で硬化させて得られる硬化物は非常に脆く、上記用途には使用不可能である。そこで、ビスマレイミド樹脂の脆さを改善するものとして、o, o'-ジアリルビスフェノールAとビスマレイミドからなる樹脂組成物が開発されたが、この樹脂組成物においても、上記用途において要求される機械的強度及び強靱性等の特性を未だ十分に満足するに至っていない。エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂組成物においては、その硬化物の強靱性を改善する方法として熱硬化性樹脂組成物中に液状ゴムを添加する方法が知られているが、★50

★液状ゴムを添加すると、樹脂硬化物の耐熱性が急激に低下するという問題がある。

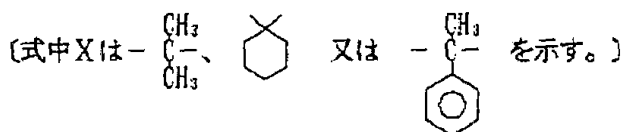
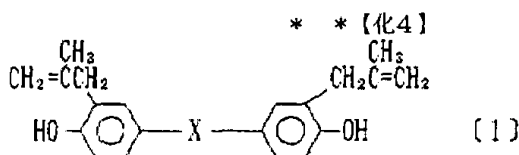
【0003】

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の現状に鑑み、熱成形が容易な樹脂組成物であり、その硬化物は高い耐熱性を有すると共に優れた機械的強度を有する熱硬化性樹脂組成物を提供することを課題とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意研究の結果、メタリルフェノール化合物とマレイミド類からなる樹脂組成物に、特定のポリエーテルイミドを含有させた熱硬化性樹脂組成物を用いて熱硬化させると、耐熱性及び機械的強度が共に優れた硬化物を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明はマレイミド類(a)、下記一般式〔1〕で表されるメタリルフェノール化合物及び／又は下記一般式〔2〕で表されるメタリルフェノール化合物(b)及び下記一般式〔3〕で表され、3,000~50,000の数平均分子量を有するポリエーテルイミド(c)からなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物である。

【0005】

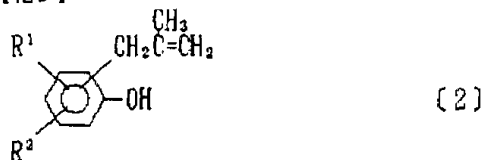


【0006】

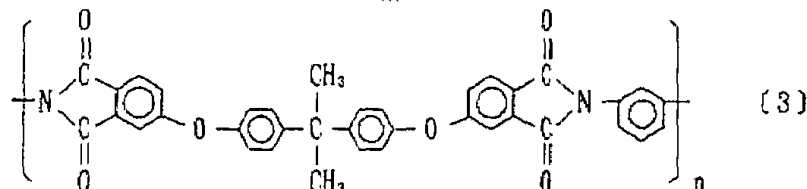
※【0007】

【化5】

【化6】



※



【0008】以下本発明について詳細に説明する。

○成分(a)

本発明における成分(a)は、マレイミド類である。具体的化合物としてはN-置換マレイミド化合物、N,N-置換マレイミド化合物及びこれらマレイミド化合物のプレポリマーがあり、N-置換マレイミド化合物及びN,N-置換マレイミド化合物の具体例として以下の化合物がある。即ち、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-オクチルマレイミド、N-デシルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-p-トリルマレイミド、N-α-ナフチルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-m-トリルマレイミド、N-o-トリルマレイミド、N-p-キシリルマレイミド、N-m-キシリルマレイミド、N-o-キシリルマレイミド、N,N'-エチレンジマレイミド、N,N'-ヘキサメチレンジマレイミド、N,N'-ドデカメチレンジマレイミド、N,N'-m-フェレンジマレイミド、N,N'-p-フェレンジマレイミド、N,N'-(オキシジ-p-フェニレン)ジマレイミド、N,N'-(メチレンジ-p-フェニレン)ジマレイミド、N,N'-2,4-トリレンジマレイミド、N,N'-2,6-トリレンジマレイミド、N,N'-m-キシリレンジマレイミド、N,N'-p-キシリレンジマレイミド、N,N'-オキシジプロピレンジマレイミド、エチレンジオ★50

★キシ-ビス-N-プロピルマレイミド、オキシ-ビス-N-エチルマレイミド、N,N'-p,p'-ジフェニルスルホンビスマレイミド、N,N'-p,p'-ジフェニルエーテルビスマレイミド、N,N'-ジシクロヘキシルメタンビスマレイミド、N,N'-(3,3'-ジシクロ-p,p'-ビスフェニレン)ビスマレイミド、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(4-マレイミドフェニル)プロパン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス〔4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン等である。これらのマレイミド化合物は、所望により2種以上併用しても良い。更にトリ置換あるいはテトラ置換のマレイミド化合物、ポリ(フェニルメチレン)ポリマレイミド化合物又はこれらの各種マレイミド化合物の2種以上を適宜併用することもできる。好ましいマレイミド類としては、N,N'-(メチレンジ-p-フェニレン)ジマレイミド及びN,N'-p-フェレンジマレイミド等がある。

【0009】○成分(b)

本発明における成分(b)は、上記一般式〔1〕で表されるメタリルフェノール化合物及び/又は上記一般式〔2〕で表されるメタリルフェノール化合物である。上記一般式〔1〕で表されるメタリルフェノール化合物は、具体的には以下の3種の化合物である。即ち、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メタリルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メタリル

フェニル)シクロヘキササン及び〔1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メタリルフェニル)エチル〕ベンゼンである。

【0010】又、一般式〔2〕で表されるメタリルフェノール化合物の好ましい具体例として以下の化合物がある。即ち、2-メタリルフェノール、4-メタリルフェノール、2-メタリル-4-メチルフェノール、2-メタリル-6-メチルフェノール、2-メタリル-5-メチルフェノール、2-メタリル-4-エチルフェノール、2-メタリル-6-エチルフェノール、2-メタリル-4-tert-ブチルフェノール、2-メタリル-4-メトキシフェノール、2-メタリル-6-メトキシフェノール、2-メタリル-5-メトキシフェノール、2-メタリル-4-エトキシフェノール及び2-メタリル-6-エトキシフェノール等である。本発明においては、上記一般式〔1〕又は〔2〕で示されるメタリルフェノール化合物の1種もしくは2種以上を併用することができる。

【0011】上記メタリルフェノール化合物の内、〔1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メタリルフェニル)エチル〕ベンゼンは新規化合物であり、他の化合物と同様に本発明における成分(b)として使用できるものである。この化合物は、例えば〔1, 1-ビス(4-メタリルオキシフェニル)エチル〕ベンゼンに対して、これと溶解性を有し、分子内に重合可能な官能基を有する塩基又は分子内にN原子を有する塩基を、0.01~10モル%存在させて、クライゼン転位を行なうことにより容易に合成することができる。上記製造法に用いることができる塩基として、例えば以下の化合物がある。即ち、m-アミノジフェニル、4-アミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N-ジメチルフェニレンジアミン、ジアリルアミン、ジアリルブチルアミン、N, N-ジアリルアニリン、N, N, N', N'-テトラメタリル-ビス(4-アミノフェニル)メタン及びプロバギルアミン等がある。反応温度及び反応時間は、通常、150~300℃の温度で0.5~20時間、好ましくは180~250℃の温度で1~10時間とするのが適当である。

【0012】上記メタリルフェノール化合物の好ましい配合割合は、得ようとする成形品の使用目的によって適宜決定されるものであるが、マレイミド類のイミド基1当量に対してメタリルフェノール化合物のメタリル基0.05~1.0当量の範囲であり、より好ましい配合割合はメタリルフェノール化合物のメタリル基0.1~1.5当量の範囲である。メタリルフェノール化合物の配合割合が0.05当量より少ないと、硬化物は脆くなり、又熱硬化性樹脂組成物の粘度が高くなるため、加熱成型性が低下する恐れがある。一方、メタリルフェノール化合物が1.0当量より多いと耐熱性が低下する恐れがある。

【0013】○成分(c)

本発明における成分(c)は、上記一般式〔3〕で表される、3,000~50,000の数平均分子量を有するポリエーテルイミドである。成分(c)の好ましい配合割合は、成分(a)と成分(b)の合計量100重量部当たり1~15重量部であり、より好ましい配合割合は3~10重量部である。成分(c)の配合割合が1重量部より少ないと、機械的強度を顕著に増加させる効果を十分に発揮させることができない恐れがあり、15重量部を越えて配合すると、熱硬化性樹脂組成物の粘度が上がり、配合したポリエーテルイミドが均一に分散せず、逆に引っ張り強度の低下を招く恐れがある。本発明の樹脂組成物には、硬化時間を短縮するために、有機過酸化化合物及び/又はアゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用することができる。ラジカル重合開始剤の好ましい具体例には、例えば以下の化合物がある。即ち、ベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、カプリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス(1-ヒドロキシヘプチル)パーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、p-メンタンハイドロキシパーオキシド、t-ブチルパーベンゾエート、t-ブチルパーアセテート、t-ブチルパーオクトエート、t-ブチルパーオキシソブチレート、ジ-t-ブチルパーフタレート及び2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等である。これらの1種又は2種以上を併用して用いることができる。これらのラジカル重合開始剤の使用量は、本発明の成分(a)及び成分(b)の合計量100重量部(以下単に部と略す。)に対して0.1~10部程度の範囲とすることが好ましい。

【0014】又、本発明の組成物には、上記各成分の他、用途に応じてガラスビーズ、石英ガラス、ガラス繊維、紙、有機繊維布、マイカ及びカーボン繊維等、微粒子状、繊維状、板状等の各種形状を有する分散体或いはガラスクロス等の補強材を均一に含有させてもよく、又、必要に応じて難燃化剤を配合することができる。

【0015】本発明の樹脂組成物は、上記各種成分を室温又は温和な加熱下で均一に混合すれば容易に得ることができる。

【0016】本発明の樹脂組成物を硬化処理するための条件は、ラジカル重合開始剤の種類及び配合量によって多少異なるが、一般に処理温度100℃~300℃、処理時間2~25時間とすることが好ましい。しかし、かかる硬化処理条件に制約されるものではなく、ラジカル重合開始剤の種類及び配合量を適宜調整すれば、100℃以下の温度で硬化させることも可能である。

【0017】

【実施例】次に実施例及び比較例により本発明を更に具

体的に説明する。

実施例1

成分(a)として2重量部のビスマレイミドジフェニルメタン、成分(b)として10重量部の2, 2-ビス〔4-ヒドロキシ-3-(2-メチル-2-プロペニル)フェニル〕アロパン及び成分(c)として1重量部の粉末状ポリエーテルイミド(ゼネラルエレクトリック社製商品名ウルテム1000)を150℃で混合することにより、均一な混合物を得た。更に、この混合物に成分(a)であるビスマレイミドジフェニルメタンの8.7重量部を添加し、150℃で混合することにより、均一な熱硬化性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物を四フッ化エチレン製の成型用型に入れ、熱プレスを用いて120℃で2時間、次いで200℃で2時間、更に220℃で2時間加熱成形することにより、樹脂硬化物を得た。この*

*樹脂硬化物は、熱重量分析(昇温速度20℃/分)の結果、空気中で425℃まで重量変化が全くなく、安定であった。又、樹脂硬化物の引張強度は580kgf/cm²であり、ASTM E399-83法に従って測定した破碎靱性値(K_{IC})は1.32MN/m^{3/2}であった。

【0018】実施例2~4

実施例1において、成分(a)と成分(b)の種類及びその配合量を変え、更に成分(c)であるポリエーテルイミドの配合量を変えた以外は実施例1と同様にして、実施例2~4の各熱硬化性樹脂組成物を得た。これらの樹脂組成物を実施例1と同様の条件で加熱成型して得られた樹脂硬化物について物性評価を行った。その結果を実施例1の結果と共に下記表1に示した。

【0019】

【表1】

		組 成*			物 性		
		成分 (a)	成分 (b)	成分 (c)	分解温度 ℃	引張強度 kgf/cm ²	K _{IC} MN/m ^{3/2}
実 施 例	1	(a)1 10.7	(b)1 10	(c)1 1	425	580	1.32
	2	(a)1 10.7	(b)1 10	(c)1 1.8	421	603	1.39
	3	(a)1 9.5	(b)2 10	(c)1 1.9	423	576	1.29
	4	(a)1 9.0	(b)3 10	(c)1 1.0	426	580	1.31
比較例		(a)1 10.7	(b)1 10	-	435	300	0.71

【0020】注) 上 段; 化合物

下 段; 配合量(重量部)

【0021】なお、表中の記号は、以下の化合物を示す。

(a); マレイミド類

(a)1; ビスマレイミドジフェニルメタン

(b); メタリルフェノール化合物

(b)1; 2, 2-ビス〔4-ヒドロキシ-3-(2-メチル-2-プロペニル)フェニル〕アロパン

(b)2; 1, 1-ビス〔4-ヒドロキシ-3-(2-メチル-2-プロペニル)フェニル〕シクロヘキサン

(b)3; {1, 1-ビス〔4-ヒドロキシ-3-(2-メチル-2-プロペニル)フェニル〕エチル}ベンゼン

(c); ポリエーテルイミド

※(c)1; ゼネラルエレクトリック社製商品名ウルテム1000

【0022】実施例5

成分(a)として2重量部のビスマレイミドジフェニルメタン、成分(b)として8重量部の2, 2-ビス〔4-ヒドロキシ-3-(2-メチル-2-プロペニル)フェニル〕アロパン及び2重量部の2-(2-メチル-2-プロペニル)フェニノール、成分(c)として1.1重量部の粉末状ポリエーテルイミド(ゼネラルエレクトリック社製商品名ウルテム1000)を150℃で混合することにより、均一な混合物を得た。更に、この混合物に成分(a)であるビスマレイミドジフェニルメタンの8.9重量部を添加し、150℃で混合することにより、均一な熱硬化性樹脂組成物を得た。この樹脂組成物

を四フッ化エチレン製の成型用型に入れ、熱プレスを用いて120℃で2時間、次いで200℃で2時間、更に220℃で2時間加熱成形することにより、樹脂硬化物を得た。この樹脂硬化物は、熱重量分析（昇温速度20℃/分）の結果、空気中で423℃まで重量変化が全くなく、安定であった。又、樹脂硬化物の引張強度は595kgf/cm²であり、ASTM E399-83法に従って測定した破砕靱性値（K_{IC}）は1.28MN/m^{3/2}であった。

【0023】比較例

実施例1においてポリエーテルイミドを配合しなかったこと以外は実施例1と同様にして熱硬化性樹脂組成物を

得た。又、この熱硬化性樹脂組成物について、実施例1と同様に加熱成型して物性を評価した。その結果を上記表1に示した。

【0024】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物は、加熱成型後の硬化物において、優れた耐熱性、機械的強度及び強靱性を発揮させることができるため、耐熱成形品、プリント配線基板等の電気・電子材料、その他の耐熱性複合材料、耐熱性充填剤、耐熱性コーティング剤等を得るための樹脂組成物としてその工業的価値は著しく大きい。

フロントページの続き

(72)発明者 木村 馨

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東
亜合成化学工業株式会社名古屋総合研究所
内